

열교환기 관판의 전지작용부식과 방지에 관한 연구

임우조* · 홍성희** · 윤병두***

**A Study on the Galvanic Corrosion and its Protection
on Heat Exchanger Tube Plate**

U-J Lim · S-H Hong · B-D Yun

Key words : Galvanic Corrosion(전지작용부식), Tube Plate(관판), Polarization Curve(분극곡선), Circuit Resistance(회로저항), Hexagonal Nylon Insert(육각 나일론 인서트)**Abstract**

This paper was studied on the characteristics of galvanic corrosion and its protection on heat exchanger tube plate in the sea water. In this paper, behavior of pitting corrosion of Ni-Al bronze connected with Ti tube was measured at flow velocity of 0 m/s and 2.4 m/s. To protect galvanic corrosion, the protection characteristics of Ni-Al bronze connected with Ti tube by Zn-base alloys galvanic anode and hexagonal nylon insert was investigated.

Main results obtained are as follows :

- 1) The galvanic corrosion of Ni-Al bronze connected with Ti tube is more active than single Ni-Al bronze.
- 2) As the circuit resistance increases under the cathodic protection employing Zn-base alloys galvanic anode, Ni-Al bronze connected with Ti tube is cathodically unpolarized.
- 3) The corrosion of Ni-Al bronze connected with Ti tube by nylon insert controls approximately 73% than not nylon insert.

1. 서 론

산업의 발전과 더불어 복수기와 냉각기 등의 열교환기는 사용 수와 규모가 급격히 증가하였고, 냉각매체로 사용되는 냉각수도 해수에 의존하는 것

이 많아지고 있다. 이러한 냉각수로 사용되는 해수는 매년 오염됨으로써 부식손상이 증대되고 있다. 그러므로, 최근 열교환기의 tube는 동합금에서 내식성이 더 우수한 Ti tube로 점차 교체되고 있는 현실이다.

* 부경대학교 기계공학부(원고접수일 : 2000년 11월)

** (주) 동화정기

*** 부경대학교 기계공학과 대학원

그러나 열교환기의 관판(*tube sheet*)인 Ni-Cu 합금재보다 귀전위금속인 세관(*Ti tube*)과 조합하여 제작됨으로써 비전위금속인 관판(Ni-Cu 합금재)은 양극으로 작용하여 전지작용부식(*galvanic corrosion*)이 일어나기 쉽다.

이러한 전지작용부식을 방지하는 최상의 방법은 이종금속을 구조물에 사용하지 않는 것이지만, 특성의 물리적 혹은 화학적 성질의 필요상 또는 경제상의 이유에 의해서 수종의 금속혼용을 피할 수 없는 경우가 많다. 이와 같이 이종금속을 사용하는 열교환기의 관판과 세관의 경우에 전지작용부식이 발생하기 쉽다. 이종금속과 용액이 폐회로를 형성한 열교환기의 전지작용부식을 방지하는 방법으로는 음극과 양극의 개로전위차를 작게 설계하거나, 이종금속을 피복·절연하여 회로저항을 크게 하는 방법 및 음극방식법과 부식억제제에 의한 분극을 크게 하는 방법 등이 있다.

따라서 본 연구에서는 열교환기 관판의 전지작용부식과 방지를 연구하기 위하여, 전기화학적 분극실험에 의한 부식실험과 유전양극방식, 육각 Nylon insert에 의한 전지작용 부식방지시험을 실시한 후, Ti tube와 이종금속접촉시킨 Ni-Al Bronze의 전지작용부식거동 및 유속에 따른 전지작용부식거동, 유전양극에 의한 음극방식특성과 Nylon insert에 의한 방식특성을 규명하고자 한다.

2. 실험방법 및 장치

2.1 시험재료

본 실험에 사용된 *tube sheet*의 시험재료는 Table 1과 같은 화학적 성분을 가진 두께 13mm의 Ni-Al Bronze를 사용하였다.

해수 중에서 Ni-Al Bronze의 부식특성시험에 사용한 시험편은 Table 1과 같은 화학적 성분을 가진 판재로부터 절취하여 제작하였다. 시험편의 형상과 크기는 Fig. 1과 같다.

Table 1 Chemical compositions of used tube sheet material (Ni-Al bronze)

Chemical composition (wt %)	Cu	Pb	Fe	Al	Mg	Si	Ni
	81	-	4	9	1.5	-	4.5

시험편 표면은 에머리 페이퍼로 #1200까지 연마하였으며, 이 시험편의 유효노출면적 1.0 cm²를 제외한 나머지 부분과 도선은 공업용 도료 및 테플론 테이프로 절연시켰다. 또 세관재료인 Ti tube의 화학적 성분은 Table 2와 같다.

Ti tube의 전기화학적 부식시험은 Ni-Al Bronze와 같이 유효노출면적 1.0cm²를 제외한 나머지 부분과 도선은 공업용 도료 및 테플론 테이프로 절연시켰다.

또한 Ti tube와 Ni-Al Bronze의 이종금속조합에 따른 전지작용부식 및 유속에 따른 전지작용부식거동을 고찰하기 위하여, 두 이종금속을 조합한 시험편의 형상과 크기는 Fig. 2와 같다.

그리고 Ti tube와 Ni-Al Bronze를 음극방식하

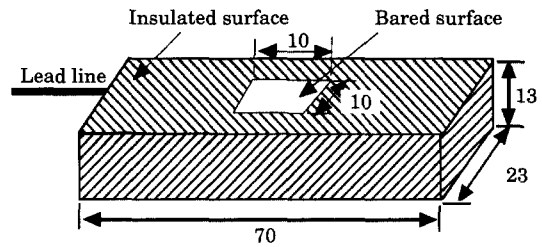


Fig. 1 Configuration and dimension of test specimen for tube sheet (unit : mm)

Table 2 Chemical compositions of Ti tube

Chemical composition (wt%)	O	Fe	H	N	Ti
	0.113	0.037	0.023	0.006	Remainder

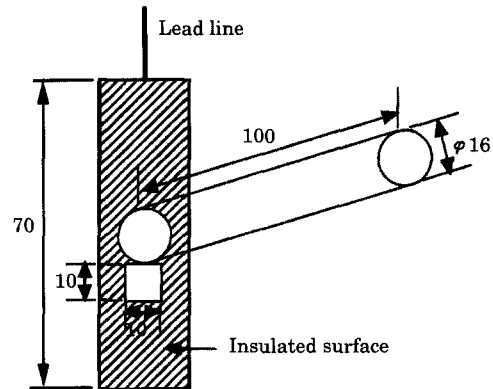


Fig. 2 Dimension of test specimen for Ni-Al bronze connected with Ti tube

Table 3 Chemical compositions of zinc alloy galvanic anode

Chemical composition (wt%)	Fe	Pb	Cu	Cd	Al	Si	Zn
	0.005	0.005	0.003	0.1	0.1~0.2	0.11	Remainder

기 위한 Zn합금유전양극 시험재료의 화학적 성분은 Table 3과 같다.

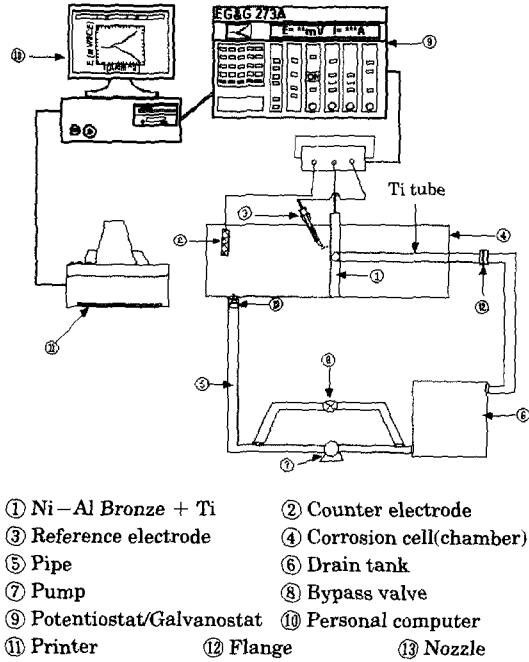
2.2 실험장치

전기화학적 분극 및 전지작용부식을 위한 시험장치의 전체제통도는 Fig. 3과 같고, 전기화학적 분극시험장치와 유속 순환실험장치를 조합하였다. 이 전기화학적 분극실험장치는 EG & G사의 273 Potentiostat/Galvanostat와 PC를 이용하였으며 M352 corrosion software를 사용, 분극특성 시험을 실시하였다. 여기서, 기준전극은 포화카로멜전극, 상대전극은 백금을 사용하였다. 또한 유속 순환실험장치에 의한 전지작용부식거동을 고찰하기 위하여, 열교환기와 유사한 부식 환경조를 설치하고, 시험편에 미치는 전기화학적인 영향을 제거하기 위해 부식환경조를 비롯한 시험장치의 부재를 아크릴, 플라스틱재로 제작하였고, 펌프는 마그네틱 펌프를 사용하였다.

2.3 실험방법

전지작용부식시험을 위하여, Fig. 1, Fig. 2의 각 시험편 표면을 에머리 페이퍼로 #1200까지 연마하여 Ultrasonic Cleaner로 증류수에서 세척한 후 아세톤으로 탈지하여 Fig. 3의 분극시험장치 회로도와 같이 배선하였다. 시험편을 부식환경에 침지한 후, 각각의 자연전위에서 5분간 안정시키고 난 후 분극시험을 실시하였다. 부식환경조건은 해수로 하고, 유속은 0 m/sec 및 2.4 m/sec으로 하였으며, 해수의 온도는 실내 온도로 유지하였다.

유전양극방식에 있어서 음극방식전위에 미치는 회로저항의 영향을 고찰하고자, 가변저항기에 의해 회로저항을 0 및 3 Ω으로 조정하여 Zn합금유전양극방식을 실시하여 방식전위를 측정하고, 부식 용액은 교반시켰으며, 유전양극과 음극의 거리는 80 cm로 하였다. 또한 철강재, Ti tube 및 Ni-Al Bronze로 조합된 열교환기의 방식전위에 적합여



- ① Ni-Al Bronze + Ti
- ② Counter electrode
- ③ Reference electrode
- ④ Corrosion cell(chamber)
- ⑤ Pipe
- ⑥ Drain tank
- ⑦ Pump
- ⑧ Bypass valve
- ⑨ Potentiostat/Galvanostat
- ⑩ Personal computer
- ⑪ Printer
- ⑫ Flange
- ⑬ Nozzle

Fig. 3 Schematic diagram of polarization, and galvanic corrosion test apparatus

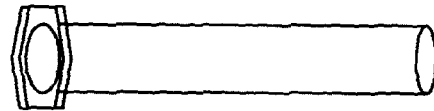


Fig. 4 Configuration of hexagonal nylon insert

부를 알고자, Zn 및 Fe합금유전양극의 자연전위를 측정하였다. Fig. 4와 같은 육각 Nylon Insert를 Fig. 2와 같이 조합된 시험편에 삽입하여 전지작용부식 방지효과에 대해서 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ti tube와 Ni-Al Bronze의 이종 금속접촉에 의한 부식거동

Fig. 5는 해수 중에서 Ti tube와 이종금속접촉시킨 Ni-Al Bronze 및 Ni-Al Bronze 단독의 분극거동을 비교하여 나타낸 것이다.

Ti tube와 이종금속접촉한 Ni-Al Bronze의 부식전류밀도, 임계전류밀도 및 부동태유지전류밀도 등은 Ni-Al Bronze 단독의 경우보다 더 많이

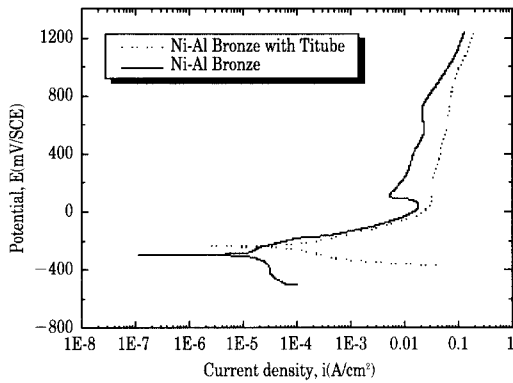


Fig. 5 Potentiodynamic polarization curve of Ni-Al bronze connected with Ti tube and Ni-Al bronze in the sea water (V=0 m/s)

배류되고 있다. 그러므로 Ti tube에 Ni-Al Bronze를 접촉시키면 전위를 높게 하는 요인하에서도 전지작용부식은 Ni-Al Bronze의 자연부식보다 더 활성화됨을 알 수 있다.

3.2 유속에 따른 이종금속의 침식거동

열교환기에서 해수의 유동에 따른 침식거동에 대해 고찰하고자, 정지해수(유속 V=0 m/s) 및 유동해수(V=2.4 m/s) 중에서 Ti tube와 이종금속접촉시킨 Ni-Al Bronze의 cyclic분극곡선을 Fig. 6에 나타내었다. 정지해수 중에서 Ti tube와 이종금속접촉시킨 Ni-Al Bronze의 cyclic분극곡선은 정방향에서 임계전류를 지나면서 부동태화되고, 또 역방향으로 진행되면서도 부동태가 유지되고, 또한 정방향의 전류밀도보다 역방향의 전류밀도가 더 적게 배류되고, 재부동태전위가 부식전위보다 더 높게 나타난다. 그러나 유동해수 중에서 Ti tube와 이종금속접촉시킨 Ni-Al Bronze의 cyclic분극곡선은 정방향에서 정지해수 중에서처럼 부동태 양상은 나타나지 않고, 역방향으로 진행되면서도 부동태 현상은 나타나지 않으며, 정방향의 전류밀도보다 역방향의 전류밀도가 약간 더 많이 배류되지만 재부동태전위는 부식전위보다 더 높게 나타난다. 그러므로 Ti tube와 이종금속접촉시킨 Ni-Al Bronze 재료는 정지해수 중에서 침식이 일어나지 않지만, 유동해수 중에서 실제 열교환기에서는 침식이 일어날 수도 있을 것으로 사료된다.

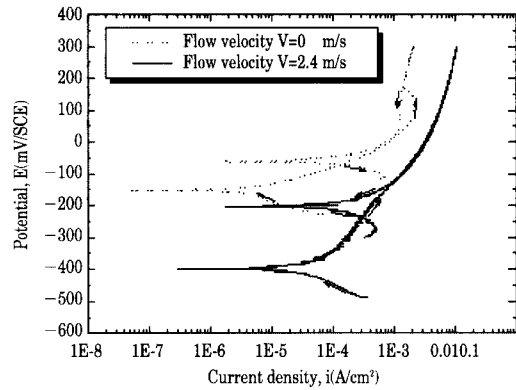


Fig. 6 Cyclic polarization curve of Ni-Al bronze connected with Ti tube at flow velocity(V=0 and 2.4m/s) of sea water

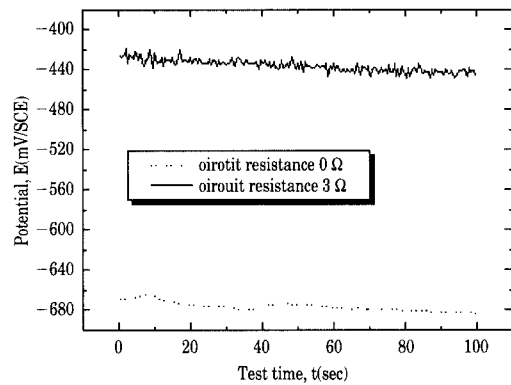


Fig. 7 Effect of circuit resistance(0 and 3Ω) on the potential of cathodic protection for Ni-Al bronze connected with Ti tube in sea water

3.3 유전양극에 의한 음극방식특성

해수 중에서 Ti tube와 조합된 Ni-Al Bronze를 Zn합금유전양극에 의해 음극방식할 경우에 있어서 방식전위에 미치는 회로저항의 영향을 고찰하고자, Zn합금유전양극에 의해 Ti tube와 조합된 Ni-Al Bronze를 음극방식을 실시하여 측정된 방식전위를 Fig. 7에 나타내었다. 여기서, 해수는 교반시켰고, 유전양극과 음극의 거리는 80 cm, 음극면적에 대한 양극면적의 비를 47 : 1로 하였다.

회로저항을 0 Ω으로 하여 Zn합금유전양극방식을 한 경우에는 방식전위가 약 -665 mV/SCE로 충분히 음극분극되지만, 회로저항을 3 Ω으로 하여

유전양극방식을 한 경우에는 방식전위가 약 -435 mV/SCE 로 음극분극됨으로써 회로저항을 0Ω 으로 방식한 경우보다 200 mV/SCE 정도 음극분극이 적게 되고 있다. 이와 같이 회로저항 3Ω 하에서는 방식전위가 약 -435 mV/SCE 임으로 동합금재의 방식전위인 -450 mV/SCE 보다 더 적게 음극분극되어 있으므로 외부에서 어떤 저해요인(유속, 수압에 의한 진동, 더 큰 회로저항 등)이 작용하면 -435 mV/SCE 보다 음극분극이 더 적게 됨으로써 tube sheet인 Ni-Al Bronze의 전지작용부식을 방지할 수 없을 것으로 사료된다. 해수 중에서 열교환기를 음극방식하기 위한 Zn합금유전양극 및 Fe합금유전양극의 자연전위를 Fig. 8에 나타낸 것이다. 여기서, 해수 중에 침지 5시간 후에 전위를 측정하였다. Zn합금유전양극의 자연전위는 -1060 mV/SCE 이고, Fe합금유전양극의 자연전위는 -675 mV/SCE 로 나타나 있다. 보고에 의하면, 동합금재와 철강(Fe)재로 조합하여 제작된 열교환기의 방식전위는 동합금재의 방식전위인 -450 mV/SCE 가 아니라 철강재의 방식전위인 -770 mV/SCE 이고, 이중금속으로 구성된 구조물의 방식전위는 수중에서 그 구조물의 가장 양성금속의 방식전위라고 NACE (National Association of Corrosion Engineers)는 권장하고 있다. 그러므로 철강-동합금-Ti 재로 조합된 열교환기에서는, 철강재를 포함하여 방식하기 위해서는 Zn합금유전양극이 적합한 것으로 사료된다.

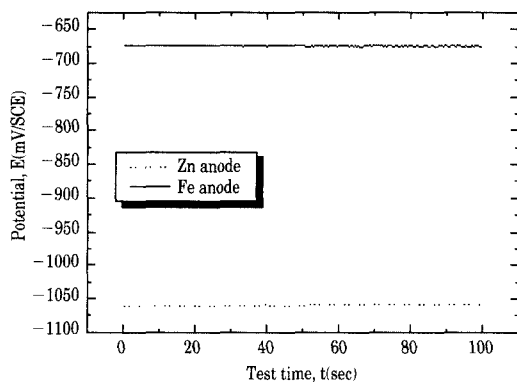


Fig. 8 Potential of Zn and Fe alloy galvanic anode vs. test time in the sea water

3.4 Nylon insert에 의한 방식특성

육각 Nylon insert에 의한 Ti tube와 tube sheet인 Ni-Al Bronze의 전지작용부식 억제효과에 대해 고찰하기 위해서, 육각 Nylon insert 표면에 절연성 실리콘 수지를 도포하여 Ti tube에 삽입·고정한 시험편과 Nylon insert를 사용하지 아니한 시험편에 대해 해수 중에서 Ti tube와 이중금속접촉시킨 Ni-Al Bronze의 linear분극거동을 Fig. 9에 나타내었다.

육각 Nylon insert를 삽입한 시험편의 전위영역은 Nylon insert를 삽입하지 아니한 시험편의 전위영역보다 더 낮게 나타난다. 육각 Nylon insert를 삽입함으로써 전위영역이 낮아지는 이유는 귀전위금속인 Ti tube가 비전위금속인 Ni-Al Bronze의 전위를 상승시키면서 Ni-Al Bronze에 전지작용부식이 활성화되지만 육각 Nylon insert를 삽입함으로써 회로저항이 증가하기 때문이다.

Nylon insert를 삽입하지 아니한 시험편의 양극분극은 전위 상승에 따라 전류밀도는 크게 증가하지만, 육각 Nylon insert를 삽입한 시험편의 양극분극은 전위 상승에 따른 전류밀도의 변화는 극히 적게 나타나고 있다. 여기에서 Nylon insert를 삽입하지 아니한 시험편의 부식전류밀도는 $36.72 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이고 연간 부식률은 0.42 mmpy 로 나타난 반면, 육각 Nylon insert를 삽입한 시험편의 부식전류밀도는 $10.17 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이고 연간 부식률은 0.114 mmpy 로 전지작용부식이 크게 억제되었으

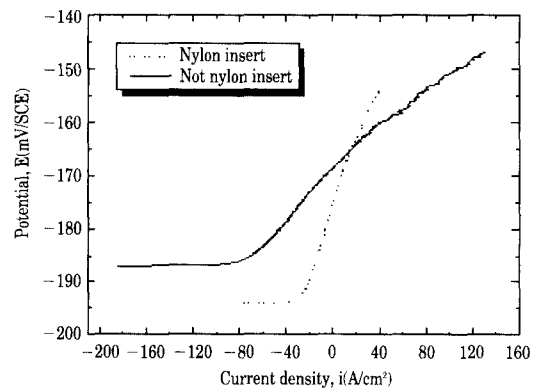


Fig. 9 Linear polarization curve of Ni-Al bronze connected with Ti tube by nylon insert in the sea water

며, 이때 Nylon insert에 의한 부식억제율은 약 73%정도였다.

이와 같이 부식억제율이 높게 나타나는 이유는 육각 Nylon insert를 삽입함으로써 Nylon insert의 절연효과로 유속에 의한 erosion을 억제시킬 뿐만 아니라, 부식전류밀도를 감소시켜 육각 Nylon insert를 삽입하지 아니한 경우보다 부식억제율이 높게 나타난 것으로 사료된다.

4. 결 론

Ti tube와 이종금속접촉시킨 Ni-Al Bronze의 전지작용부식거동 및 유속에 따른 전지작용부식거동 그리고 Ti tube에 육각 Nylon insert를 삽입함에 따른 열교환기 관판(Ni-Al Bronze)의 전지작용부식 방지효과 및 유전양극에 의한 음극방식에 대해 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Ti tube와 이종금속접촉시킨 Ni-Al Bronze의 전지작용부식은 Ni-Al Bronze 단독의 부식보다 더 활성화된다.
- 2) V=2.4 m/s 유동해수 중에서 Ti tube와 이종금속접촉시킨 Ni-Al Bronze는 침식이 발생되는 것으로 판단된다.
- 3) Zn합금유전양극방식하에서 회로저항이 증가하면, Ti tube와 이종금속접촉시킨 Ni-Al Bronze의 음극분극은 더 적게 된다.
- 4) Nylon insert에 의한 Ti tube와 이종금속접촉시킨 Ni-Al Bronze의 전지작용부식은 약 73% 정도 억제된다.

참고문헌

1. B. J. Moniz, W. I. Pollock, "Process Industries Corrosion", NACE, pp. 517~519, 1986.
2. 吉沢四郎, "金屬の腐食と防食序論", 日本化學同人, pp. 82~83, p. 87
3. 전대회, "부식과 방식의 원리", 일중사 pp. 92~94, pp. 441~443, 1985.
4. M. G. Fontana, "Corrosion Engineering", Mc Grow-Hill, pp. 79~80, 1978.
5. D. A. Jones, "Principles and prevention of corrosion", Macmillan publishing company, pp.

167~174, 1991.

6. W. S. Tait, "An introduction of electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists" pp. 63~77, 1994.
7. F. L. Laque, "Marine corrosion causes and prevention", Wiley-Interscience, p. 275, 1975.
8. 임우조, "열교환기 관판의 침식과 전지작용부식에 관한 연구", 부경대학교 산업과학기술연구소, 1999.
9. 임우조, 정해규, "원통다관형 열교환기의 침식-부식 특성에 관한 연구(1)", 한국어업기술학회지, 35(2), pp.196~200, 1999.
10. 전대회, "실용방식공학", 태화출판사, pp. 104~107, 1990.
11. I. Sekine and T. Tanaki, "Erosion-corrosion behavior of copper alloy under flowing water condition, Zairyo to Kankyo, 40(8), pp. 527~532(1991)
12. 松村昌信, 岡 良則, "腐蝕に及ぼすエロシヨンの京郷, 防蝕技術, vol. 31, pp. 67~72

후 기

이 논문은 1999년도 (주) 동화정기의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

저 자 소 개



임우조 (林祐助)

1943년 7월생. 당학회 부회장, 한국부식학회 부회장, 1975~현재 부경대학교 기계공학부 교수



홍성희 (洪性熙)

1946년 10월생. 1971년 한국해양대학교 기관학과 졸업, 1994년 한국해양대학교 대학원 기계공학과 졸업, 1993-94 동의공업대학 겸임교수, 1997-98 부산대학교 겸임교수, 현재 (주) 동화정기 사장.



윤병두 (尹炳斗)

1973년 12월생. 1997년 부경대학교 기계공학과 졸업, 1999년 부경대학교 대학원 졸업(석사), 현재 부경대학교 박사과정.